

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 7 F 3/06

識別記号

庁内整理番号

6742-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-128603

(22) 出願日 平成3年(1991)5月1日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(71) 出願人 591117343

鎌田 喜一郎

新潟県長岡市住吉2-4-10

(72) 発明者 鎌田 喜一郎

新潟県長岡市住吉2-4-10

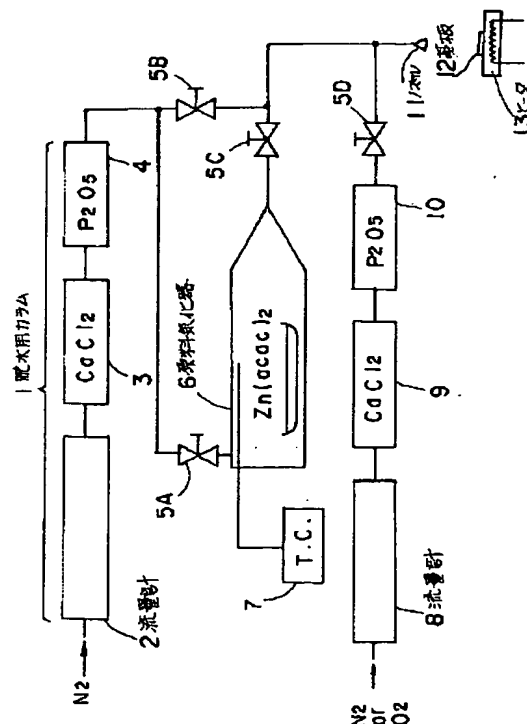
(74) 代理人 弁理士 三澤 正義

(54) 【発明の名称】 ビスアセチルアセトナト亜鉛の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 CVD法によってZnO膜を作製するときの原料として好適なビスアセチルアセトナト亜鉛Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を有害不純物を含まない簡単な方法によって製造するようにする。

【構成】 水酸化亜鉛Zn(OH)<sub>2</sub>とアセチルアセトン(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)とを有機溶媒中において反応させて、付加物として水(H<sub>2</sub>O)を有するビスアセチルアセトナト亜鉛Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>Oを形成した後、付加物である水(H<sub>2</sub>O)を除去するようにする。Na, Sなどの有害な不純物を含まないで反応が行われるので、熱的安定性に優れたCVD用原料を得ることができる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化亜鉛  $Zn(OH)_2$  とアセチルアセトナ ( $C_5H_8O_2$ ) とを有機溶媒中において反応させて、付加物として水 ( $H_2O$ ) を有するビスアセチルアセトナト亜鉛  $Zn(C_5H_7O_2)_2 \cdot H_2O$  を形成し、続いて前記付加物である水 ( $H_2O$ ) を除去することを特徴とするビスアセチルアセトナト亜鉛の製造方法。

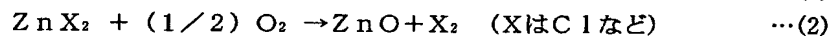
【請求項2】 前記ビスアセチルアセトナト亜鉛  $Zn(C_5H_7O_2)_2 \cdot H_2O$  にメタノール ( $CH_3OH$ ) を反応させて水 ( $H_2O$ ) を除去する請求項1記載のビスアセチルアセトナト亜鉛の製造方法。

【発明の詳細な説明】 【発明の目的】

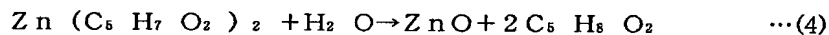
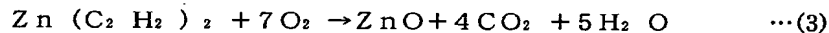
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、CVD法によって  $ZnO$  膜を作製するときの原料として好適なビスアセチルアセトナト亜鉛の製造方法に関する。

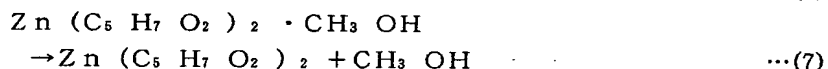
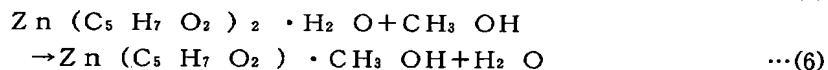
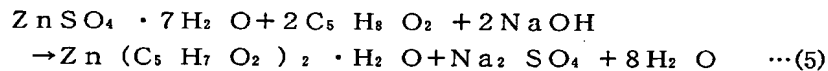
【0002】



これら式(1)、(2)における反応は、いずれも合成温度及び原料気化温度が高いので、反応炉の構造や  $ZnO$  膜の基板との反応性などの点で不都合が多い。また特に式(2)の反応では、反応時に発生するハロゲンガスのために、反応装置の腐食や膜自身への汚染が生ずるという欠※



この中で式(3)の反応は、合成温度及び原料気化温度は低い、原料のアルキル金属の毒性が強く、しかも空气中で不安定で激しい発火性を示すため、キャリアガスとして安定性の高い高純度アルゴンガスを用いる必要がある。また式(4)の反応は、先に本出願人が出願した特開昭57-118002号公報に開示した方法であり、原料としてβジケトン金属錯体の1種である図3に示すような化学構造式を有するビスアセチルアセトナト亜鉛  $Zn(C_5H_7O_2)_2$  ★



【0010】

【発明が解決しようとする課題】 ところで従来のそのようなビスアセチルアセトナト亜鉛  $Zn(acac)_2$  を製造する方法では、有害な不純物による原料錯体の汚染が生ずるので高温時不安定となって分解し易くなるという問題がある。

【0011】 すなわち、CVD法によって  $ZnO$  膜を作製する場合は、安定な膜の析出の条件として原料中に他の不純物が存在することを嫌う性質があるが、前記式

2

\* 【従来の技術】 酸化亜鉛 ( $ZnO$ ) 膜は、バリスタ、電子写真用感光剤、ガスセンサー等を対象とした電子セラミック材料として広く利用されている他に、特にC軸方向に配向した膜は表面弾性波素子等の音響デバイスや光導波路等の光学デバイスに利用され、さらに酸化インジウム錫 (ITO) 膜に代わる広波長範囲の透明導電膜の用途として期待が高まっている。

【0003】 この  $ZnO$  膜を作製する方法としては、大別してPVD法 (物理気相折出法) とCVD法 (化学気相折出法) とが知られている。前者は不純物の少ない膜を作製する場合に適した方法であり、工業化されつつある。また後者は、量産性に適した方法であるが、未だ研究段階にある。ここで従来のCVD法による  $ZnO$  膜の作製方法を説明する。

【0004】 先ず、原料に無機化合物を用いる以下のような各方法があり、その反応は次のように行われる。

【0005】

※点がある。

【0006】 次に、原料に有機金属化合物を用いる以下のような各方法があり、その反応は次のように行われる。

【0007】

★  $H_7O_2)_2$  {以下  $Zn(acac)_2$  と称する} を用いることから、取扱いが安全でかつCVD用原料としても安定であるという利点を有す。

【0008】 ここで、この  $Zn(acac)_2$  を製造するには、従来公知の方法では以下のような3つの反応を利用する必要がある。

【0009】

(5)乃至(7)ではそのような不純物としてNaやSが存在しているので、CVD用原料の製造方法としては不適である。また式(5)の反応は水溶液中で行うため最終製品の  $Zn(acac)_2$  中に  $H_2O$  が残り易いが、この  $H_2O$  もまた不純物として働く。

【0012】 特に  $ZnO$  膜の析出速度を上げるためにCVD処理を高温で行う場合に前記式で得られた  $Zn(acac)_2$  を原料として用いると、この原料が分解し易いので結果として  $ZnO$  膜の析出速度を上げることが困

難となる。

【0013】本発明は以上のような問題に対処してなされたもので、有害な不純物による原料錯体の汚染を防止するビスアセチルアセトナト亜鉛の製造方法を提供することを目的とするものである。

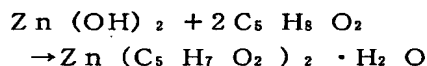
【0014】〔発明の構成〕

【0015】

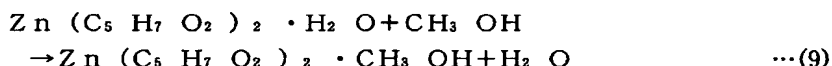
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、水酸化亜鉛  $Zn(OH)_2$  とアセチルアセトン ( $C_5H_8O_2$ ) とを有機溶媒中において反応させて、付加物として水 ( $H_2O$ ) を有するビスアセチルアセトナト亜鉛  $Zn(C_5H_7O_2)_2 \cdot H_2O$  を形成し、続いて前記付加物である水 ( $H_2O$ ) を除去することを特徴とするものである。

【0016】

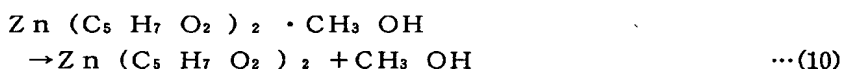
【作用】原料として水酸化亜鉛とアセチルアセトンを用いる簡単な方法で反応を行わせるので、原料中に例えば Na や S のような有害な不純物が含まれることなく、さらに反応は水溶液中で行わないので、過剰の  $H_2O$  が原料中に含まれることもなく反応が行われる。従って有害



次にこれによって得られた付加物として水 ( $H_2O$ ) を有するビスアセチルアセトナト亜鉛  $Zn(acac)_2 \cdot H_2O$  をメタノール ( $CH_3OH$ ) と次のように反応



これによって ( $H_2O$ ) が除去された  $Zn(acac)_2 \cdot CH_3OH$  が得られる。次にこれを真空乾燥する



これによって ( $CH_3OH$ ) 及び ( $H_2O$ ) が除去されて目的とする純粋な  $Zn(acac)_2$  が得られる。

【0023】次に具体的製造条件を伴った実施例について説明する。

【0024】実施例

原料として、水酸化亜鉛  $Zn(OH)_2$  (純正化学) 19.98g (0.2mol), アセチルアセトン ( $C_5H_8O_2$ ) (半井化学薬品, 試薬特級) 50ml (0.49mol) 及び有機溶媒としてエタノール 50ml を 300ml のナス型フラスコに混入し、還流冷却器を取り付けた後、80℃で1時間マグネットスターで攪拌しながら還流した。続いて放冷により液温が室温程度まで降下した後に氷冷した。次に生成した結晶を吸引ろ過し、約40℃で数時間真空乾燥を行った。これによって前記式(8)による反応が行われて、 $Zn(acac)_2 \cdot H_2O$  の結晶が得られた。

【0025】次に乾燥した粗結晶をメタノール ( $CH_3OH$ ) を150ml 満たしたピーカーに移し、加熱して溶解させた後、未だ溶液が熱いうちにろ過して不活性不

\*な不純物の影響を極力避けることができ、CVD用原料の製造方法として適した方法を得ることができる。

【0017】

【実施例】以下本発明のビスアセチルアセトナト亜鉛の製造方法の実施例を説明する。

【0018】まず、本発明の原理について説明する。

【0019】最初に原料として水酸化亜鉛  $Zn(OH)_2$  及び図4に示すような化学構造式を有するアセチルアセトン ( $C_5H_8O_2$ ) を用意し、有機溶媒中例えばエタノール中で両者を次のように反応させる。ここで、エタノールは反応物の表面積を増加して反応を促進するように働く。また前記原料としての  $Zn(OH)_2$  及び ( $C_5H_8O_2$ ) とエタノールは不純物の少ない反応生成物を得るため、できるだけ高純度のものを用いるようにする。また不純物  $H_2O$  に関する限り、出発材料としては  $Zn(OH)_2$  より  $ZnO$  を用いた方が便利と考えられるが、 $ZnO$  では式(8)の反応が生じない。これは  $ZnO$  は、 $Zn(OH)_2$  に比べて塩基度が小さいことが原因であると考えられる。

【0020】

※させる。

【0021】

★とにより次のような反応が行われる。

【0022】

純物を取り除いた。溶液を放冷、氷冷した後吸引ろ過して針状の錯体結晶を得た。これによって前記式(9)による反応が行われて、 $Zn(acac)_2 \cdot CH_3OH$  の結晶が得られた。

【0026】続いて得られた結晶を約80℃で8時間真空乾燥を行い、メタノール ( $CH_3OH$ ) や不純物として残っている水 ( $H_2O$ ) を除去した後、シリカゲルを乾燥剤としたデシケータに移して保存した。これによって前記式(10)による反応が行われて、目的である  $Zn(acac)_2$  が得られた。

【0027】このような本実施例によって得られた  $Zn(acac)_2$  は  $ZnO$  膜を作製するためのCVD用原料として用いられるが、CVD用原料としての熱的安定性を調べるため、次のような装置を利用した方法で  $ZnO$  膜を作製した。

【0028】図1はこのために用いられる開放形の熱CVD装置を示すもので、1は脱水用カラムで流量計2、 $CaCl_2$  源3及び  $P_2O_5$  源4から構成され、この脱水用カラム1を通じてキャリアガスである  $N_2$  ガスが導

5

入される。5A, 5B, 5C, 5Dはバルブである。6はSUS製の原料気化器で内部には本実施例で得られたZn(acac)<sub>2</sub>が用意され、この原料気化器6には前記N<sub>2</sub>ガスが供給される。7は原料気化器6内の温度を検出する温度計である。

【0029】8は流量計、9はCaCl<sub>2</sub>源、10はP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>源、11はノズルである。流量計8には反応ガスであるO<sub>2</sub>ガスが導入される。このO<sub>2</sub>ガスが用いられない場合は、ノズル11から吹き出す全ガス流量を一定とするために、付加ガスとしてN<sub>2</sub>ガスが導入される。ノズル11はSUS製の6mmφの管を用い先端を潰して(0.7mm×9mm)の長さで使用した。SUS製の配管及びノズル11は、原料ガス及び反応ガス(あるいは付加ガス)の凝集を避けるため、リボンヒータによる保温を行った。12はノズル11から吹き出されたガスによってZnO膜を作製するための基板で、この基板12はヒータ13上に保持されて所望温度に加熱される。基板加熱は例えば抵抗加熱であるホットプレート方式によって制御した。

【0030】このような熱CVD装置で作製したZnO膜を通して調べるCVD原料の熱的安定性は、温度、時間に対してどの程度原料ガスを安定に供給できるかによって決定される。図2はこれを説明する特性図で、横軸の保持時間の経過に対して縦軸のZnO膜の析出速度(成膜レート)がどのように変化するかを示している。なお、特性図では加熱温度T<sub>v</sub>を変えて得られた△印、□印、○印の3種類の異なった特性を示しており、△印は125℃における特性、□印は115℃における特性、○印は105℃における特性を示している。また、破線の特性は比較のため従来の特性を示している。

【0031】図2から明らかなように、各特性とも保持時間の経過につれて加熱温度T<sub>v</sub>が高くなる程、析出速度の低下は短い時間で生じるようになるが、本実施例に対応した3種の各特性はいずれも析出速度の低下する時間は、従来特性よりも遅い時間で生じている。このことは本実施例で得られた原料を用いてCVD法によってZ

nO膜を作製した場合、安定なCVD処理が行われることを示しており、本実施例で得られたCVD用原料が熱的安定性に優れていることを意味している。

【0032】このように本実施例によれば、ZnO膜を作製するCVD用原料であるビスアセチルアセトナト亜鉛Zn(acac)<sub>2</sub>を製造する場合、原料として水酸化亜鉛Zn(OH)<sub>2</sub>及びアセチルアセトン(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)を用いる簡単な方法で反応を行わせるので、従来のようにNaやSのような有害な不純物は含まれない。従ってこれらの不純物による原料錯体の汚染は生じないため、高温時も安定状態を保つことができる。

【0033】従って、ZnO膜の析出速度を上げるための高温でのCVD処理が容易となるので、各種用途に適用されるZnO膜の作製を効率良く行うことができるようになる。

【0034】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、ZnO膜を作製するCVD用原料であるビスアセチルアセトナト亜鉛Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を有害不純物を含まない簡単な方法で製造することができるので、CVD用原料として熱的安定性に優れたものを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で得られたビスアセチルアセトナト亜鉛を用いてZnO膜を作製する熱CVD装置を示す構成図である。

【図2】図1の装置によって作製されるZnO膜の析出速度の温度依存性を示す特性図である。

【図3】本発明実施例で用いられるビスアセチルアセトナト亜鉛の化学構造式である。

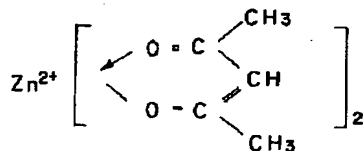
【図4】本発明実施例で用いられるアセチルアセトンの化学構造式である。

【符号の説明】

- 1 脱水用カラム
- 6 原料気化器
- 11 ノズル
- 12 基板

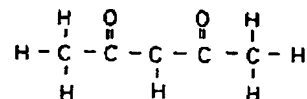
【図3】

ビスアセチルアセトナト亜鉛 Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

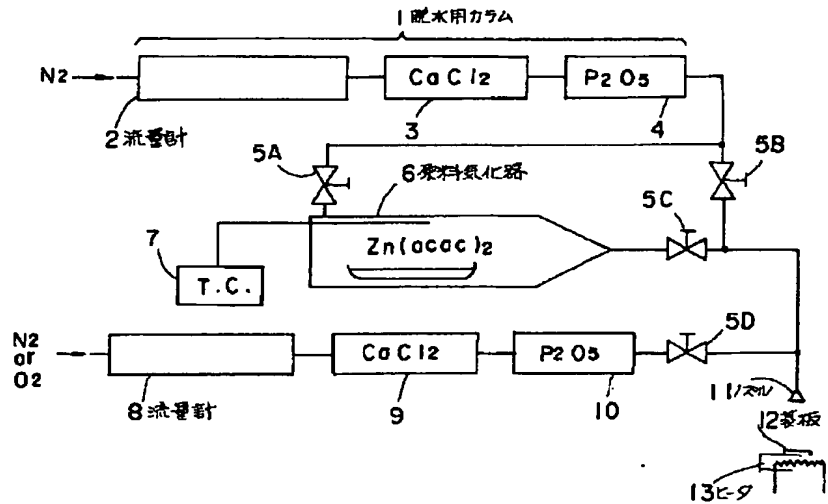


【図4】

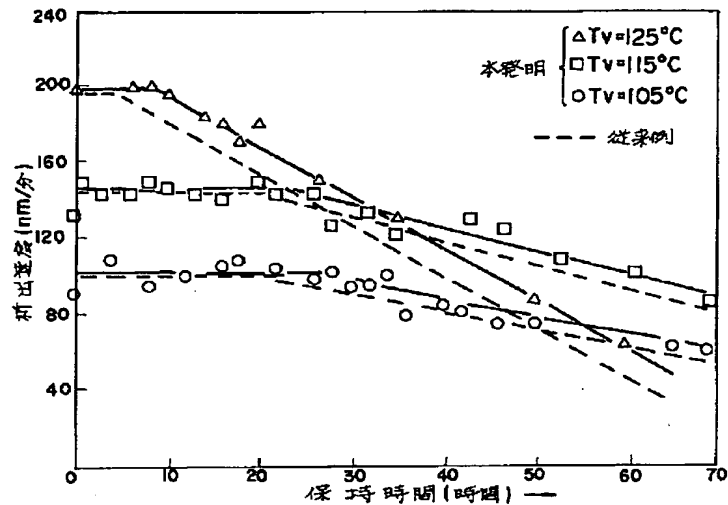
アセチルアセトン C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>



【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成3年9月10日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】このZnO膜を作製する方法としては、大別してPVD法（物理気相折出法）とCVD法（化学気相折出法）とが知られている。前者は不純物の少ない膜を作製する場合に適した方法であり、工業化されつつある。また後者は、量産性に適した方法であるが、未だ研究段階にある。ここで従来のCVD法によるZnO膜の

作製方法を説明する。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】このように本実施例によれば、ZnO膜を作製するCVD用原料であるビスアセチルアセトナト亜鉛Zn(acac)<sub>2</sub>を製造する場合、原料として水酸化亜鉛Zn(OH)<sub>2</sub>及びアセチルアセトン(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)を用いる簡単な方法で反応を行わせるので、従来のようにNaやSのような有害な不純物は含まれない。

従ってこれらの不純物による原料錯体の汚染は生じない  
ため、高温時も安定状態を保つことができる。

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

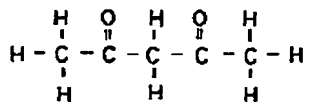
【手続補正3】

【補正内容】

【補正対象書類名】図面

【図4】

アセチルアセトン  $C_5H_8O_2$



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-334388

(43)Date of publication of application : 20.11.1992

(51)Int.Cl.

C07F 3/06

(21)Application number : 03-128603

(71)Applicant : TDK CORP  
KAMATA KIICHIRO

(22)Date of filing : 01.05.1991

(72)Inventor : KAMATA KIICHIRO

## (54) PRODUCTION OF BISACETYLACETONATOZINC

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce bisacetylacetonatozinc  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  suitable as a raw material for preparing a ZnO film by CVD method by a simple method not causing harmful impurities.

CONSTITUTION: Zinc hydroxide  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  is reacted with acetylacetone ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ) in an organic solvent to form bisacetylacetonatozinc  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  containing water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) as an adduct and water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) as the adduct is eliminated. Since the reaction free from harmful impurities such as Na and S is carried out, a raw material for CVD having excellent thermal stability can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JAN 17 2004

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**